

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.4.2004

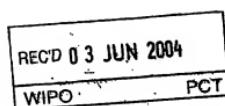
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年 3月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-063192
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP 2003-063192]

出願人 大日本インキ化学工業株式会社
Applicant(s):



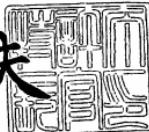
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 PX020651
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F290/06
C08K 3/00
H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府和泉市鶴山台3-10-99-107
【氏名】 安村 隆志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市百舌鳥梅北町3-114-3-602
【氏名】 加藤 哉也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府泉大津市虫取町1-18-32-101
【氏名】 濱田 健一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府和泉市いぶき野3-5-5-502
【氏名】 原田 哲哉

【特許出願人】

【識別番号】 000002886
【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 勝利
【電話番号】 03-5203-7757

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0214178

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性樹脂組成物及びそれを用いてなる成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性充填剤（A）と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が100～300の樹脂（B）と、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が30以下の樹脂（C）と、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体（D）と増粘剤（E）とを含有してなる導電性樹脂組成物。

【請求項2】 分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が10～300の樹脂（B）が、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）である請求項1記載の導電性樹脂組成物。

【請求項3】 分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が30以下の樹脂（C）が、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂（c1）及び／又は（メタ）アクリレートオリゴマー（c2）である請求項1又は2記載の導電性樹脂組成物。

【請求項4】 増粘剤（E）が、ポリイソシアネート化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項5】 導電性充填剤（A）の含有量が、50～90重量%である請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項6】 エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）が、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるものである請求項2～5のいずれか1項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項7】 ウレタン（メタ）アクリレート樹脂（c1）が、多価フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物とポリイソシアネート化合物と水酸基及びエチレン性不飽和二重結合を有する単量体とを反応させて得られるものである請求項3～6のいずれか1項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項8】 （メタ）アクリレートオリゴマー（c2）が、多価フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリル酸エステル化合物である請求項3～7のいずれか1項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 9】 ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基 (NCO) のモル数に対する、樹脂 (B) 全体の水酸基 (OH) のモル数と不飽和單量体全體の水酸基のモル数との総モル数との比 (OH/NCO) が、1.0 / 0.5 ~ 1.5 である請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 10】 さらに低収縮化剤を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 11】 分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する單量体 (D) が、芳香族ビニル單量体類である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 12】 請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる成形品の熱変形温度が、150℃以上である請求項 1 記載の導電性樹脂組成物。

【請求項 13】 請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる成形品。

【請求項 14】 請求項 1 ~ 11 いずれかに記載の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性樹脂組成物に関するものである。詳しくは、導電性、耐熱性、熱伝導性、耐食性、ガス不透過性、機械的強度に優れ、反りや割れ、膨れ等の発生がなく寸法精度にも優れた導電性樹脂組成物及び成形品に関するものである。さらに詳しくは、高度の性能が要求される燃料電池セパレータとして有用な導電性樹脂組成物及びそれを用いてなる燃料電池セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

導電性樹脂の成形品は、従来の金属加工品等に替わる材料として近年期待されている。特に電気分野で、成形加工性、耐腐食性に優れ、しかも安価な材料として注目されている。電気分野の材料としては、例えば燃料電池用等のセパレータ

材、各種電池用部材の使用される高導電性材料が挙げられる。

この「燃料電池」とは、燃料と酸化剤との電気化学反応を利用して、電気および熱エネルギーを取り出す装置を云い、その構造は一般的には、電解質を介してその両側に設けた2つの電極を水素ガスなどの燃料あるいは酸素ガスまたは空気などの酸化剤を供給するための供給路を設けた2つの「セパレータ」で挟まれた単セルを基本構造とする。高出力を必要とする場合には、単セルを直列に複数積層した「スタック構造」としスタックの両端に設けた集電板で集電するものである。

【0003】

燃料電池は、構成の一部として使用する電解質、燃料及び酸化剤などの種類により種々の型があり、中でも、電解質として固体高分子電解質膜、燃料として水素ガス、酸化剤として空気を用いる固体高分子型燃料電池や、燃料電池内部で直接メタノールから水素を取り出し燃料とするメタノール直接型燃料電池がある。そしてこれらの燃料電池は、発電時の作動温度が200℃以下の比較的低温で効率的発電が可能である。

【0004】

これらの燃料電池の構成に用いられるセパレータには、燃料と酸化剤ガスを分離した状態で安定的に電極に供給するためのガス不透過性、及び発電効率を高めるための導電性が要求され、さらに作動環境下での耐食性、長期の耐久性等が要求される。加えてセパレータを製造する際には、生産性に優れ、金型転写性が良いことが必要である。

【0005】

このような燃料電池用セパレータの材料としては、例えば炭素系充填剤と熱硬化性樹脂とから得られる成形材料、成形品の利用が検討されている。

この熱硬化性樹脂として、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂及びラジカル重合性樹脂等の使用が提案されている。

これらの中でも成形時の生産性の点からは、ラジカル重合性樹脂が優れておりかかる樹脂を用いた各種の技術が提案されている。例えば、ビニルエステル樹脂と炭素系充填材を含む硬化性組成物が提案されている（例えば特許文献1参照）

。またビニルエステル樹脂等のラジカル重合性樹脂と炭素系充填材とを含む樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献2参照）。

【0006】

しかしこれらの技術では、セパレータの強度、導電性等の初期性能は達成できるが、耐食性、特に長期の耐久性、さらに成形性や生産性が低下するという問題がある。

例えば、一般的なビニルエステル樹脂は、構造上分子内に水酸基を有するため、該樹脂を用いた成形品は、吸水率が高く、吸水に伴う強度低下、加水分解を誘発するので、燃料電池セパレータ用途の使用には問題がある。また、内部に空隙のない緻密な成形品を得るためにには、樹脂組成物を増粘させ、加圧成形時に十分な圧力が負荷できる材料が望ましいが、上記の組成物には、増粘剤が含まれておらず、耐水性劣化の原因となる金属酸化物の使用が記載されているのみで、良質な成形品を期待することは難しい。

【0007】

またビニルエステル樹脂等、炭素系充填剤及びポリイソシアネートを含む樹脂組成物が提案されている（例えば特許文献3参照）。しかしこの樹脂組成物は、導電性等の性能が良好な成形品が得られるが、樹脂組成物の増粘性を制御することが難しく、成形性及び金型転写性は必ずしも良いものではなかった。

【0008】

【特許文献1】

特開2001-151833号公報

【特許文献2】

特開2002-164063号公報

【特許文献3】

米国特許第6251308号明細書

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、これらの問題に鑑み、樹脂組成物の増粘性の制御が容易であり、ガス不透過性、導電性、耐久性に優れ、かつ成形性加工性にも優れ、生産性

も良好な導電性樹脂組成物及びこれを用いてなる成形品を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討を重ねた結果、水酸基価の異なる少なくとも2種類の樹脂であって、分子中に不飽和二重結合を有する樹脂を用いることにより、成形材料の増粘性及び成形時の流れ特性の高度な制御が可能であることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0011】

すなわち、本発明は、導電性充填剤（A）と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が100～300の樹脂（B）と、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が30以下の樹脂（C）と、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体（D）と増粘剤（E）とを含有してなる導電性樹脂組成物を提供するものである。

また上記の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる成形品を提供するものであり、さらに上記の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる燃料電池用セパレーターを提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0013】

本発明に使用する導電性充填剤（A）としては、特に限定されるものではないが、例えば炭素材料、金属、金属化合物、導電性ポリマー粉末等を挙げることができ、これらのうち耐久性の点で炭素材料が好ましい。

【0014】

上記の炭素材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、ガラス状カーボン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、黒鉛を化学処理して得られる膨張黒鉛などが挙げられる。これらの炭素材料のうち、少量で高度の導電性が達成できる点で、人造黒鉛、天然黒鉛及び膨張黒鉛が好ましい。またこれらの炭素材料の形状は、繊維状、粒子状、箔状、鱗片状、針状、球状、無定形等である。

形の何れであってもよい。

【0015】

上記のうち、繊維状の炭素材料としては、例えば、原料繊維の種類によりピッチ系、PAN系、レーヨン系の炭素繊維を挙げることができる。これらのうち、導電性を考慮すると2000℃以上の高温で炭素化、黒鉛化工程を経て製造される炭素繊維が好ましい。炭素繊維の長さ及び形態に特に制限はないが、樹脂との混練性を考慮すれば、繊維長さが25mm以下のものが好ましい。この長さの炭素繊維としては、フィラメント、チョップドストランド、ミルドファイバー等が挙げられる。

【0016】

また、上記の金属及び金属化合物としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、鉄、銅、ニッケル、銀、金、ステンレス、パラジウム、チタン及びこのホウ化物、ジルコニウムのホウ化物、ハフニウムのホウ化物などを挙げることができる。かかる金属及び金属化合物の形状は、粒子状、繊維状、箔状、無定形など何れであってもよい。

【0017】

上記導電性充填剤は、その1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、本発明の効果を損なわない限り、上記の導電性材料に不導電性材料を併用することができるし、導電性材料と不導電性材料とを複合した材料を使用することができる。

かかる導電性材料と不導電性材料との複合材料としては、例えば金属被覆ガラス繊維、金属被覆ガラスピーズ、金属被覆無機フィラーなどを挙げができる。

【0018】

上記導電性充填剤(A)は、本発明の導電性樹脂組成物の総量に対し、少なくとも50重量%以上であることが好ましく、更に好ましくは、60～90重量%である。導電性充填剤(A)がかかる範囲にあるならば、混合物の流動性も良好であり成形性に優れ、燃料電池等のセパレータに要求される優れた導電性を達成できる。

【0019】

本発明に使用する分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が100～300の樹脂（B）及び分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が30以下の樹脂（C）としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、（メタ）アクリレートエステルオリゴマー、ビスマレイミド樹脂、アリルエステル樹脂、ビニルフェノール類とエポキシ樹脂との反応物等が挙げられる。

【0020】

上記の樹脂のうち、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が100～300の樹脂（B）[以下樹脂（B）という]としては、耐加水分解性及び成形品の強度の点で、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）が好ましい。

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）は、エポキシ樹脂と（メタ）アクリロイル基を有するカルボン酸との反応生成物であって、末端に（メタ）アクリロイル基などの官能基を有するオリゴマーである。例えば、分子内に1官能以上のエポキシ基を有する化合物と、（メタ）アクリル酸などとの反応生成物が挙げられる。

【0021】

このエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）は、開環付加反応に由来する水酸基（OH）を有する。

樹脂（B）の水酸基価としては、100～300であることが必要である。特に120～230であることが好ましい。水酸基価が100～300であることにより、増粘性が良好となり、ボイド等の欠陥の少ない良質な成形品を得ることが可能となる。

ここで水酸基価とは、試料1gを規定の方法に基づきアセチル化剤を用いて、規定温度及び時間で反応させたときに生成する酢酸を中和するのに要する水酸化カリウムのミリグラム数をいう。

【0022】

樹脂（B）の水酸基価を100～300に制御する方法の例としては、例えば

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）の場合、エポキシ当量の異なるエポキシ樹脂を各種併用する方法、望ましいエポキシ当量を有するエポキシ樹脂を単独で使用する方法が挙げられる。また、樹脂中の水酸基と反応するイソシアネート化合物等を、開環付加反応後に添加して水酸基価を下げるという方法も挙げられる。

【0023】

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（b1）の原料として使用できるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などの多価フェノール類のグリシジルエーテル類、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル類、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独もしくは2種以上を併用してもよい。

【0024】

これらの中でも、耐水性と耐熱性とのバランスの点で、特にフェノールノボラック型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。このなかでも、ジシクロベンタジエン系フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル系フェノールノボラック型エポキシ樹脂が特に好ましい。ジシクロベンタジエン系フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、特開平7-252349号公報に記載されている樹脂が挙げられる。またビフェニル系フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば特開2001-64340号公報に記載されている樹脂が挙げられる。

【0025】

また、上記の樹脂のうち、本発明に使用する分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が30以下の樹脂（C）【以下樹脂（C）という】としては、耐加水分解性及び成形品の強度の点で、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂（

c 1) 及び (メタ) アクリレートオリゴマー (c 2) が好ましい。

樹脂 (C) としては、これらのものを単独又は併用して用いることができる。

【0026】

ウレタン (メタ) アクリレート樹脂 (c 1) は、ポリイソシアネート化合物と水酸基を含有する (メタ) アクリレート類と、さらに必要によりポリオール化合物とを反応させて得られる化合物である。この化合物は、末端に (メタ) アクリロイル基などの官能基を有するオリゴマーである。

樹脂 (C) の水酸基価としては、成形材料の増粘性及び成形時の流れ特性の点で 30 以下であることが必要である。これらのうち、10 以下であることが特に好ましい。

樹脂 (C) の水酸基価を制御する方法としては、例えばウレタン (メタ) アクリレート樹脂 (c 1) を用いた場合、ポリオール化合物と水酸基含有 (メタ) アクリレート類の全水酸基モル数と、ポリイソシアネート化合物の全イソシアネートモル数を設定する方法が挙げられる。

【0027】

上記ポリオール化合物とは、分子内に複数の水酸基を有する化合物を意味するが、本発明に使用するポリオール化合物は、水酸基の代わりにイソシアネート基と反応しうる活性水素を有する官能基、例えばカルボキシル基、アミノ基、メルカブト基を有する化合物でも構わない。

【0028】

かかるポリオール化合物としては、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油ポリオール、カプロラクトン系ポリオールなどが挙げられ、それぞれ単独もしくは 2 種以上を併せて用いられる。これらの中でも、耐加水分解性及び成形品の強度の点で、多価フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物の使用が好ましい。さらに、ビスフェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物、フェノールノボラック系化合物のアルキレンオキサイド付加物であることが特に好ましい。これらの付加物の付加モル数は、フェノール性水酸基 1 モルに対し、アルキレンオキサイドを平均 3 モル以下であることが好ま

しい。

【0029】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。また各種イソシアネート化合物をイソシアヌレート化せしめて得られるイソシアヌレート化合物も挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

【0030】

水酸基を含有する（メタ）アクリレート類としては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

【0031】

上記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂（c 1）は、無溶剤でポリイソシアネート化合物と水酸基を含有する（メタ）アクリレート類等を反応させてもよいし、後記の分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する单量体（D）の存在下で反応させてもよい。

【0032】

本発明に使用する（メタ）アクリレートオリゴマー（c 2）は、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物である。

また樹脂（C）の水酸基価を制御する方法として、（メタ）アクリレートオリゴマー（c 2）を用いた場合、多価アルコールと（メタ）アクリレート酸との仕込みモル数の設定したり、これらの原料の反応率を確認する方法が挙げられる。

また（メタ）アクリレートオリゴマー（c 2）は、エステル価が400以下であることが、成形物の吸水性が低くなる点で好ましい。

【0033】

多価アルコール化合物としては、耐水性を考慮すると、分子量140以上の化合物を用いることが望ましい。多価アルコールとしては、例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールF、水素化ビフェノール、トリシクロデカンジメタノールなどが挙げられる。

【0034】

さらに、前述のウレタン（メタ）アクリレートの合成に使用できるポリオール化合物などを用いることもできる。中でも、耐加水分解性及び成形品の強度の点で、多価フェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物が好ましい。さらに好ましくは、ビスフェノール系化合物のアルキレンオキサイド付加物、フェノールノボラック系化合物のアルキレンオキサイド付加物などである。これらの付加物の望ましい付加モル数は、フェノール性水酸基1モルに対し、平均3モル以下であることが好ましい。これらの多価アルコールはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】

本発明に使用する分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する単量体（D）【以下単量体（D）という】としては、上記の樹脂（B）及び樹脂（C）と共に重合可能な単量体であれば特に制限なく用いることができる。

単量体（D）としては、例えば芳香族ビニル単量体類、アクリルエステル類、メタアクリルエステル類、ジアリルファレートエステル類、カルボン酸ビニルエステル類、ビニルエーテル類、マレイミド化合物等を挙げることができる。これらの中でも、低吸水性、高耐熱性を有することが要求される、燃料電池用セパレータを得るために芳香族ビニル単量体類が好ましい。

【0036】

芳香族ビニル単量体類としては、例えばスチレン、*t*-ブチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、ペンタフルオロスチレン、ビニルビレン、ビニルチオフェン、ビニルカルバゾールなどが挙げられる。さらにこれらの芳香族

ビニル単量体類に、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルビフェニルなどのジビニルモノマーを併用することが、耐水性及び耐熱性の点で好ましい。また各種性能を改善する目的で、成形性、吸水性、耐熱性等を低下させない限度で、他の単量体を併用することができる。

【0037】

本発明に使用する樹脂（B）と樹脂（C）との配合割合は、該樹脂（B）及び樹脂（C）の種類により異なるが、重量比で（B）／（C）＝90／20～40／60の範囲が好ましい。（B）／（C）が上記範囲であれば、本発明の導電性樹脂組成物の増粘特性が適切となると共に、強度、耐熱性などの性能の高い硬化物、成形品が得られる。

また、本発明の樹脂（B）及び樹脂（C）と単量体（D）との配合割合は、該樹脂（B）及び樹脂（C）と単量体（D）との混合組成により異なるが、成形材料の増粘性、成形時の流れ特性及び耐水性のバランスの点で、重量比で〔（B）+（C）〕／（D）＝80／20～40／60の範囲が好ましい。

【0038】

本発明に使用する増粘剤（E）は、1分子中に樹脂（B）及び／樹脂（C）中の水酸基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物である。例えばポリイソシアネート化合物、ポリカルボジイミド化合物、金属アルコキシ化合物などが挙げられる。これらの中でも、室温などの穏和な条件でも反応するポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0039】

かかるポリイソシアネート化合物としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートの変性液状化合物、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等を挙げることができる。その他、各種イソシアネート化合物をイソシアヌレート化せしめて得られる。

る多量体、プロピレングリコール等の多価アルコール化合物と反応させたイソシアネートブレポリマーなどが挙げられる。これらは単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

【0040】

ポリイソシアネート化合物の使用量としては、イソシアネート基のモル数に対する樹脂（B）及び樹脂（C）の水酸基（OH）のモル数と单量体（D）の水酸基のモル数との総モル数とのモル比（OH/NCO）が1.0/0.5～1.5になるように使用する。これらのうち、1.0/0.8～1.2の範囲であることが好ましい。このポリイソシアネートの使用量を制御することにより、樹脂組成物の増粘度、成形品の物性等をコントロールすることができる。

【0041】

本発明の導電性樹脂組成物は、さらに必要に応じて低収縮化剤、硬化剤、重合禁止剤、内部離型剤、相溶化剤、その他の充填剤、着色剤などを含むことができるとする。

【0042】

低収縮化剤としては、例えば熱可塑性樹脂が挙げられる。かかる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン、スチレンと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体、スチレン-共役ジエンプロック共重合体、スチレン-水添共役ジエンプロック共重合体等のポリスチレン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸ニアブチルエステル等のスチレンを含まない（メタ）アクリル酸エステル系重合体、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリビニルカルバゾール等が挙げられる。また、これら重合体中に二重結合を有する場合、かかる二重結合に反応性を有する化合物を反応させたものも用いることができる。これらの熱可塑性樹脂のうち、耐水性の点で、ポリスチレン系樹脂が好ましい。

【0043】

上記のスチレン-共役ジエン系プロック共重合体は、スチレンと共役ジエンを重合させて得られるスチレン単位と共役ジエン単位からなるプロック共重合体であり、共役ジエン単位としてブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエンな

どが用いられる。さらに、これらスチレンー共役ジエンプロック共重合体を水素添加して得られるスチレンー水添共役ジエンプロック共重合体であっても良い。

【0044】

上記のプロック共重合体の構成は特に限定されるものではなく、スチレンー共役ジエン、スチレンー共役ジエンースチレン、共役ジエンースチレンー共役ジエンなどのスチレン単位と共役ジエン単位等からなる構造が挙げられる。具体的には、スチレンーブタジエンプロック共重合体、スチレンーイソブレンプロック共重合体、スチレンーエチレン・ブチレンプロック共重合体、スチレンーエチレン・ブロビレンプロック共重合体等が挙げられる。

【0045】

また、低収縮剤として、韌性、耐衝撃性等を改良するため、熱可塑性樹脂にゴム系樹脂を添加したものも用いることができる。ゴム系樹脂としては、アクリロニトリルブタジエン系樹脂、架橋性ゴム微粒子などが挙げられる。

上記の熱可塑性樹脂は単独もしくは2種以上を併せて用いられる。

【0046】

硬化剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知の硬化剤を用いることができる。公知の硬化剤としては、例えば熱硬化剤、紫外線硬化剤、電子線硬化剤等が挙げられる。硬化剤の使用量は、樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは1~5重量部である。

【0047】

熱硬化剤としては、例えばジアシルバーオキサイド系、バーオキシエステル系、ハイドロバーオキサイド系、ケトンバーオキサイド系、アルキルバーエステル系、パーカーボネート系化合物等の有機過酸化物が挙げられ、これらのうち、成形条件に応じて好ましいものが適宜選択される。

【0048】

紫外線硬化剤としては、例えばアシルホスフィンオキサイド系、ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、チオキサントン系化合物等の光増感物質が挙げられる。これらは、成形条件に応じて好ましいものが適宜選択される。また電子線硬化剤としては、ハロゲン化アルキルベンゼン、ジサルファ

イド系化合物等が挙げられる。

【0049】

また、前述の硬化剤と併用し、硬化を促進する添加剤（硬化促進剤）としては、特に限定されるものではないが、例えばナフテン酸コバルトやオクテン酸コバルト等の金属塩類、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジ（ヒドロキシエチル）パラトルイジン、ジメチルアセトアセタミド等の3級アミン類等が挙げられ、必要により選択して、使用される。

【0050】

重合禁止剤としては、特に限定されるものでなく、従来公知の重合禁止剤を用いることができる。具体的には、ハイドロキノン、p-t-ブチルカテコール、t-ブチルハイドロキノン、トルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ナフテン酸銅、塩化銅等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、一種のみを用いても良く、また、二種以上を適時混合して用いても良い。

【0051】

内部離型剤としては、例えば、カルナバロウなどのパラフィン系化合物、ステアリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩、あるいは脂肪酸エステル化合物、アルキルリン酸エステル、変性シリコンオイル、変性フッ素系化合物などが挙げられる。これらは、成形条件、各種用途に応じて好ましいものを適宜選択し、使用することができる。

【0052】

相溶化剤としては、市販の各種添加剤や化合物を用いることができる。この相溶化剤とは、該不飽和樹脂組成物に、前述のポリスチレン等の低収縮化剤を添加するときに、経時的な分離を防止し、微分散させる効果を有する化合物のことをする。かかる相溶化剤としては、例えばポリスチレン系ブロック共重合体、グラフト重合体などが挙げられる。これらのうち、例えば特開2001-192456号公報及び特開2001-213967号公報に記載の相溶化剤が好ましい。

【0053】

導電性充填材以外のその他の充填剤としては、無機系充填材、不溶性の有機系

[0 0 5 4]

着色剤としては、各種無機顔料、有機顔料等を使用することができる。例えばチタンホワイト、カーボンブラック等無機顔料類やフタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、ペリレン系等有機顔料類が挙げられる。

[0 0 5 5]

本発明の導電性樹脂組成物は、上記配合成分を、ニーダー、攪拌機、ミキサー等により混練することにより得ることができる。その混練は、常圧下で行っても混減圧下で行ってもよい。また成形性や混合物の取り扱い性を向上させるために混合物をシート状、ブロック状又は粒子状にすることができる。

[0056]

本発明の導電性樹脂組成物は、上記調製を行った後、室温又は60℃以下の加温雰囲気下で増粘させる。増粘時間は、樹脂組成、温度条件にもよるが、5～100時間程度である。前述の増粘工程が終了した後も、本発明の導電性樹脂組成物は、長期に渡り良好な成形性と取り扱い性を有する。これは、樹脂(B)及び樹脂(C)の水酸基価が高度に制御されているためである。

[0057]

本発明の成形品は、本発明の導電性樹脂組成物を調製し、増粘した後に、金型等を用いて、圧縮成形、射出成形等の成形法により成形を行うことにより得ることができる。この際の成形温度は、使用している硬化剤の最適温度帯に合わせるのが好ましい。この成形温度は、一般的には、100～200℃程度である。また成形圧力としては、使用される金型、成形品の形状、用途に応じて最適な圧力を調整する。この場合の圧力は、一般的には、5～20 MPa程度である。必要により、成形後さらに硬化を促進させたり、矯正したりする目的で、加熱雰囲気下で後硬化をさせることができる。

[0058]

本発明の燃料電池用のセパレータは、所望のセパレータ形状の金型等を用いて圧縮成形、トランクスファー成形、射出成形等の成形法により成形を行うことにより簡便に得ることができる。この際の成形温度は適宜選択できるが、生産性を考慮すると、通常、140～190℃の範囲が好ましい。

【0059】

本発明の導電性樹脂組成物を硬化させて得られる成形品の耐熱性を計る物差しとして熱変形温度を測定することが望ましい。測定方法としては、JIS-K-7207又は、ISO-75のエッジワイズ法に準拠した方法で行う。ここで得られた熱変形温度は、荷重181.3N/cm²で行われた結果を採用する。得られた熱変形温度は、150℃以上であることが望ましい。さらに望ましくは200℃以上である。特に燃料電池用セパレータとして用いる場合には、耐熱性が十分高い方が、装着後に熱変形したりする可能性が低く望ましい。

【0060】

本発明の燃料電池用セパレータは、発電時の作動温度が200℃以下である燃料電池に用いるのが好ましい。

本発明の燃料電池用セパレータは、ヒドラジン型、直接メタノール型、アルカリ型、固体高分子型、リン酸塩型等種々の形式の燃料電池のセパレータとして使用することができる。中でも固体高分子型燃料電池に好適である。

【0061】

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。以下において、部および%は、特に断りのない限り、全て重量基準であるものとする。

【0062】

本発明で用いた測定方法及び評価基準について以下に述べる。

【導電性樹脂組成物の取り扱い性の評価】

後記実施例で得られた導電性樹脂組成物を保管用フィルムから取り出す時の、フィルムからの剥離性及び該樹脂組成物表面のべたつきの程度を目視により観察した。その結果を2段階に分類した。

○：フィルムからの剥離性が悪く、樹脂組成物表面のべたつきが大きい。

×：フィルムからの剥離性が良く、樹脂組成物表面のべたつきもない。

【0063】

[導電性樹脂組成物の成形時の流れ性の評価]

後記実施例で得られた導電性樹脂組成物を50tのトランスファー成形機を使用し、圧力150kgf/cm²（ゲージ圧）、ピストン速度1mm/秒、温度150℃で成形した。成形品の断面は、7×2mmであった。その時の硬化物のスパイアルフロー長を測定し、その結果を4段階に分類した。

1：0cm以上、20cm未満。

2：20cm以上、40cm未満。

3：40cm以上、80cm未満。

4：80cm以上。

良好な金型充填性と緻密で空隙のない成形品を得るためにには、上記3の40cm以上、80cm未満であることが好ましい。上記1の20cm未満では充填性が不良であり、また上記4の80cm以上では緻密な成形品を得られない場合がある。

【0064】

[成形品の外観評価]

後記実施例で得られた燃料電池用セパレータをそのまま試験片とし、この試験片について、充填性、反り、割れ、膨れ、内部状態の目視観察を行った。充填性については、端部まで均一に充填されている場合には、「良好」とし、未充填で、厚みが不均一である場合には「不良」とした。反り、割れ、膨れについては、試験片に全く発生が認められないものを「なし」とし、少しでも発生が認められるものを「あり」とした。内部状態については、試験片の断面を目視観察し、緻密な状態のものを「良好」とし、空所が多く発生しているものを「ボイド多」とした。

【0065】

[成形品の導電性の測定]

後記実施例で得られた平板状成形品から、幅1cm、厚み3mm、長さ10cmの試験片を切り出し、この試験片について、JIS C-2525に従い、体

積抵抗率を測定した。

【0066】

【成形品の曲げ強さの測定】

後記実施例で得られた平板状成形品を指定サイズに切り出し、これを試験片とし、JIS K-6911に従い曲げ強さを測定した。なお測定時の雰囲気は、25℃であった。

【0067】

【成形品の熱変形温度の測定】

後記実施例で得られた平板状成形品をそのまま試験片とし、JIS K-7207のA法に従い曲げ強さを測定した。その時の荷重条件は、181.3N/cm²である。

【成形品の耐熱水性の評価】

後記実施例で得られた平板状成形品を指定サイズに切り出し、これを試験片とし、硫酸によりpH1の酸性に調整した、95℃の熱水中で4000時間浸漬し、その後、JIS K-6911に従い、曲げ強さを測定した。浸漬する前の強度に対する保持率(%)を算出し、三段階で評価した。なお測定時の雰囲気は、25℃である。

1：0%以上、50%未満。

2：50%以上、80%未満

3：80%以上、110%以下

【0068】

《合成例1》 (エポキシメタクリレート樹脂の調製)

窒素および空気導入管を設けた2Lの4つ口フラスコに、エピクロン860[ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量245、大日本インキ化学工業(株)製]を490g、メタクリル酸170g、ハイドロキノン0.3gを仕込み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、90℃まで昇温した。ここに、酸価が5以下になったので、反応を終了した。80℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、エポキシメタクリレート樹脂を得た。以下これを不

飽和樹脂B-1という。この不飽和樹脂B-1の水酸基価は、166であった。

【0069】

《合成例2》 (エポキシメタアクリレート樹脂の調製)

窒素および空気導入管を設けた2Lの4つ口フラスコに、エピクロンHP-7
200 [ジシクロペンタジエンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ
当量260、大日本インキ化学工業(株)製]を520g、メタクリル酸168
g、ハイドロキノン0.3gを仕込み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流
通下で、90℃まで昇温した。ここに2-メチルイミダゾール1.0gを入れ、
110℃に昇温して10時間反応させると、酸価が6以下になったので、反応を
終了した。80℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、エポキシメタア
クリレート樹脂を得た。以下これを不飽和樹脂B-2という。この不飽和樹脂C
-2の水酸基価は、160であった。

【0070】

《合成例3》 (エポキシメタアクリレート樹脂の調製)

窒素および空気導入管を設けた2Lの4つ口フラスコに、NC-3000 [ビ
フェニル基含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量274、日
本化薬製]を548g、メタクリル酸168g、ハイドロキノン0.3gを仕込
み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、90℃まで昇温した。ここ
に2-メチルイミダゾール1.0gを入れ、110℃に昇温して9時間反応させ
ると、酸価が6以下になったので、反応を終了した。80℃付近まで冷却した後
、反応容器より取り出し、エポキシメタアクリレート樹脂を得た。以下これを不
飽和樹脂C-3という。この不飽和樹脂B-3の水酸基価は、153であった。

【0071】

《合成例4》 (ウレタンメタアクリレート樹脂の調製)

合成例1と同様のフラスコに、BAP-2 [ビスフェノールAのプロピレンレ
ンオキサイド付加物、水酸基当量180、日本乳化剤製] 360g、イソホロン
ジイソシアネート444gを仕込み、窒素と空気とを1対1で混合したガス流通
下で、80℃で4時間反応させた。ここに、60℃で2-ヒドロキシエチルメタ
クリレート270g、ハイドロキノン0.15を入れ90℃に昇温して6時間反

応させた。このようにしてウレタンメタクリレート樹脂を得た。以下これを不飽和樹脂C-1という。この不飽和樹脂C-1の水酸基価は、4であった。

【0072】

上記合成例1から合成例4で得られた樹脂以外で、後記実施例で使用した成分を以下に挙げる。

【0073】

ビスフェノールAのプロピレンレンオキサイド2モル付加物のメタクリレートエスチル（試作品、日本乳化剤製）：以下これを不飽和樹脂C-2とする。この不飽和樹脂C-2の水酸基価は、8であった。

【0074】

DVB-96 [ジビニルベンゼン、純度：96%、新日鐵化学製]：以下これを不飽和单量体D-1という。

【0075】

ISONATE 143LJ [ジフェニルメタンジイソシアネートの変性液状化合物、NCO 29%、ダウポリウレタン日本製]：以下これを増粘剤E-1とする。

【0076】

ディックスチレンCR-2500 [ポリスチレン樹脂、分子量20万、大日本インキ化学工業（株）製]：以下これを低収縮化剤-1という。

【0077】

BIC-75 [有機過酸化物、10時間半減期が97℃、化薬アクゾ製]：以下これを硬化剤-1という。

【0078】

p-ベンゾキノン（イーストマンケミカル製）：以下これを禁止剤-1という。

【0079】

カルナバロウ（加藤洋行製）：以下これを離型剤-1という。

【0080】

RS-900 [ポリスチレンとポリエチレンオキサイドとのグラフト共重合体

を含有、大日本インキ化学工業（株）製】：以下これを相溶化剤-1という。

【0081】

K-100 [合成グラファイト、平均粒子径が300ミクロン、Applied Carbon Technology社製]：以下これを充填剤A-1という。

【0082】

《実施例1～5》 導電性樹脂組成物及び成形品の調製

合成例1～4で調製した不飽和樹脂B-1、B-2、及びB-3、C-1及びC-2、及び上記の配合成分を用いて、表-1に示す配合割合で室温下で混合し導電性樹脂組成物を調製した後、この導電性樹脂組成物をスチレンモノマー不透過性の多層フィルムで厳重に包装した。この導電性樹脂組成物を、30℃にて2日間増粘した後、室温にて静置し、保管した。調製してから3日経過した後に、燃料電池用セパレータ形状金型および平面板金型に均一に充填し、圧縮成形機で、圧力140kgf/cm²（ゲージ圧力）、上型150℃、下型145℃、成形時間10分の条件で成形し、幅13cm、長さ20cm、厚み3mm、の燃料電池用セパレータ及び平面板成形品を製造した。この時の樹脂組成物の取り扱い性の評価を行った。燃料電池用セパレータについては、外観の評価を行い、平板状性の評価を行った。成形品については、導電性及び曲げ強度、熱変形温度、耐熱水性の評価を行った。評価結果を表-3に示す。

【0083】

また、スパイラルフローは、調製してから3日経過した後、及び15日経過した後に測定した。その評価結果も併せて表-3に示す。

【0084】

《比較例1～3》

実施例1～5において使用したウレタンメタクリレート樹脂及びメタクリレート樹脂を全く用いない以外、実施例と同様にして導電性樹脂組成物及び成形品を得た。この場合、樹脂組成物中の導電性充填剤の添加量を同じするために、樹脂成分全体の配合量を調整した。その配合を表-2に示す。この評価結果を表-4に示す。

【0085】

《比較例4》

比較例2においてポリイソシアネート化合物を全く用いずに導電性樹脂組成物を調製する以外、実施例と同様にして導電性樹脂組成物及び成形品を得た。この場合、樹脂組成物中の導電性充填剤の添加量を同じするために、樹脂成分全体の配合量を調整した。その配合を表-2に示す。この評価結果を表-4に示す。

【0086】

【表1】

表-1

項目		実施例					
		1	2	3	4	5	6
混合比 (%)	不飽和樹脂(B)						
	B-1	80			70		30
	B-2		75				
	B-3			75		70	50
	C-1	20	25	25	30	30	
	C-2						20
配合 (部)	充填剤 A-1	70	70	70	70	75	80
	不飽和樹脂(B)	15.0	15.2	15.3	15.2	12.8	10.0
	单量体D-1	3.3	3.4	3.4	3.2	2.9	2.3
	スチレンモノマー	6.6	6.7	6.7	6.0	5.0	4.1
	増粘剤E-1	5.1	4.7	4.6	4.6	3.8	3.1
	低収縮化剤-1	0	0	0	1.0	0.5	0.5
(部)	硬化剤-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	禁止剤-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	離型剤-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	相溶化剤-1	0	0	0	0.1	0.1	0.1
ポリイソシアネート							
OH/NCO比		1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.0	1.0/1.05	1.0/0.94

【0087】

【表2】

表-2

項目	比 較 例			
	1	2	3	4
混合比 (%)	不飽和樹脂(B) B-1	100		
	B-2		100	100
	B-3			100
	C-1			
	C-2			
	充填剤 A-1	70	70	70
配合部	不飽和樹脂(B)	14.7	15.0	15.1
	单量体 D-1	3.3	3.3	3.4
	スチレンモノマー	6.5	6.6	6.7
	増粘剤 E-1	5.5	5.1	4.8
	低収縮化剤-1	0	0	0
	硬化剤-1	0.2	0.2	0.2
(部)	禁止剤-1	0.01	0.01	0.01
	離型剤-1	0.5	0.5	0.5
	相溶化剤-1	0	0	0
ポリイソシアネート				
OH/NCO比		1.0/0.89	1.0/0.83	1.0/0.8
				1.0 / 0

【0088】

【表3】

表-3

項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
取り扱い性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
成形時の流れ性						
製造 3日後	3	3	3	3	3	3
製造15日後	3	3	3	3	3	3
成形品外観						
充填性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
反り	なし	なし	なし	なし	なし	なし
割れ	なし	なし	なし	なし	なし	なし
内部状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好
導電性						
体積抵抗率 ($m\Omega \cdot cm$)	10	12	11	9	6	4
曲げ強度 (MPa)	41	38	39	43	40	41
熱変形温度 (°C)	217	276	293	210	282	285
耐熱水性	3	3	3	3	3	3

【0089】

【表4】

表-4

項目	比較例			
	1	2	3	4
取り扱い性	良好	良好	良好	不良
成形時の流れ性				
製造 3日後	2	1	1	4
製造15日後	1	1	1	4
成形品外観				
充填性	不良	不良	不良	良好
反り	あり	あり	あり	なし
割れ	なし	あり	あり	なし
内部状態	良好	良好	良好	ボト多
導電性				
体積抵抗率 ($m\Omega \cdot cm$)	26	31	29	12
曲げ強度 (MPa)	31	28	32	22
熱変形温度 (°C)	235	286	300	181
耐熱水性	2	2	2	1

【0090】

表-3に記載の結果から明らかのように、実施例1～6は、成形性が良好で、高品質な成形品が得られ、燃料電池用セパレータ材として好適な材料が提供可能である。一方、表-4に記載の結果から明らかのように、比較例1～4は、成形性が不良で、得られた成形品は大きな欠陥を有しており、実用性が低かった。

【0091】

【発明の効果】

本発明の導電性樹脂組成物は、増粘性が安定しているため取り扱いに優れ、さ

らに成形性も極めて良好である。また、該樹脂組成物を硬化させて得られる成形品は、耐熱性、耐水性、導電性、機械的強度に優れ、成形時に反り、割れ、膨れの発生がなく寸法精度にも優れており、成形品の内部状態も良好なものである。そのため、本発明の成形品は、過酷な環境下で使用される燃料電池用セパレータとしても極めて有用である。本発明の導電性樹脂組成物を用いれば該セパレータを簡易な工程で経済的、且つ安定的に生産することができる。更に、本発明の燃料電池セパレータを用いた燃料電池は、高性能、高耐久性であることが期待できる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 樹脂組成物の増粘性の制御が容易であり、ガス不透過性、導電性、耐久性に優れ、かつ成形性加工性にも優れ、生産性も良好な導電性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 導電性充填剤（A）と分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が100～300のエポキシ（メタ）アクリレート樹脂等の樹脂（B）と、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有し、水酸基価が30以下のウレタン（メタ）アクリレート樹脂や（メタ）アクリレートオリゴマー等の樹脂（C）と、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有する芳香族系ビニル単量体等の単量体（D）とポリイソシアネート化合物等の増粘剤（E）とを含有してなる導電性樹脂組成物及びそれを用いてなる成形品に関する。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2003-063192

受付番号

50300384184

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成15年 3月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 3月10日

次頁無

出証特 2004-3041940

特願 2003-063192

出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月17日

新規登録

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

大日本インキ化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.